

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 544.228

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке  
\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013

## ОТЧЕТ

### О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития  
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

«Новые электролитические материалы на базе  $\text{V}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_{5-y}\text{Me}'_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Me}_x\text{Me}'_y$  =  
металлы ПА группы и триады железа: синтез, структура, свойства»

(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)  
№1.2.2.3/53

Зав.кафедрой аналитической химии \_\_\_\_\_  
деп. «Химической факультет» (подпись, дата)

Неудачина Л.К

Научный руководитель \_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Жуковский В.М

Исполнитель \_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Михайловская З.А.

Екатеринбург 2013

## РЕФЕРАТ

Отчет содержит 33 с., 10 илл., 7 табл., 33 источников.

1. ФИО автора: Михайловская Зоя Алексеевна  
Mikhaylovskaya Zoya Alekseevna

2. Аннотация:

Объектами исследования настоящей НИР являются уникальные по своему строению доированные молибдаты висмута, отвечающие формулам  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_{5-y}\text{Me}'_y\text{O}_{34\pm\delta}$ , Me, Me' = металлы IIА группы и триады железа: синтез, структура, свойства. Цель настоящего исследования – разработка методов получения висмут - содержащих оксидных материалов в системе Bi-Mo-O установление механизма формирования электролитических свойств материалов, аттестация их электропроводящих и каталитических свойств.

Использованы различные методы получения порошков и керамики: твердофазный синтез в различных вариантах - брикетирование и отжиг порошков, синтез через жидкие прекурсоры. Методы исследования и аттестации: рентгеноструктурный анализ, лазерная дифракция, электронная микроскопия, термогравиметрический анализ. Методы изучения физикохимических свойств материалов: импедансная спектроскопия и измерение каталитической активности в проточном реакторе.

По результатам работы были синтезированы и аттестованы ряд молибдатов висмута, изучена их кристаллическая структура и её особенности, исследована температурная устойчивость, аттестованы электропроводящие и каталитические свойства заявленных молибдатов висмута

### Abstract

This research is devoted to the synthesis, structure, properties of substituted bismuth molybdates which have formulas  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_{5-y}\text{Me}'_y\text{O}_{34\pm\delta}$ , Me, Me' = II A metals of II A group and an iron triad and show unique structure. The purposes of this research are development of methods of synthesis BiO-based complex oxides materials in Bi-Mo – O system, understanding the mechanism of formation of electrolytic properties of materials, and testing their electroconductive and catalytic properties.

Various methods of synthesis of powders and ceramics are used, they are conventional solid-state synthesis in various options (making pellets and annealing of powders) and synthesis using liquid precursors. Research and certification methods are X-ray diffraction analysis, laser

diffraction, electronic microscopy, thermogravimetric analysis. Methods of studying of physicochemical properties of materials are impedance spectroscopy and measurement of catalytic activity in the flowing reactor.

As a result of work the number of substituted bismuth molybdates was synthesized and examined, their crystal structure and its features was studied, temperature stability and electroconductive and catalytic properties were investigated.

3. Ключевые слова: молибдаты висмута, структура, колончатые подструктуры, ионная проводимость

Keywords: bismuth molybdates, columnar structures, ionic conductors

4. Тема отчета:

Новые электролитические материалы на базе  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_{5-y}\text{Me}'_y\text{O}_{34\pm\delta}$ , Me, Me' = металлы IIA группы и триады железа: синтез, структура, свойства

Report subject

$\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_{5-y}\text{Me}'_y\text{O}_{34\pm\delta}$  –based, Me, Me' = IIA group and an iron triad metals, new electrolytic materials: synthesis, structure, properties

## СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ .....	7
1.1 Методики синтеза материалов и оптимизации их параметров .....	7
1.1.1 Метод твердофазного синтеза .....	7
1.1.3 Методика рентгенофазового анализа .....	9
1.2 Результаты и обсуждение .....	9
1.2.1 Синтез и установление областей гомогенности молибдатов висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , допированных металлами подгруппы железа. ....	9
1.2.2 Синтез и установление областей гомогенности молибдатов висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , допированных металлами ПА подгруппы. ....	11
2 АТТЕСТАЦИЯ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА НА БАЗЕ $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ .....	12
2.1 Методики исследований и расчетов .....	12
2.1.1 Рентгенофазовый анализ .....	12
2.1.2 Метод Ритвелда (полнопрофильный анализ) .....	13
2.1.3 Сканирующая электронная микроскопия .....	13
2.1.4 Определение распределения частиц порошков по размерам .....	13
2.1.5 Химический анализ твердых растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии .....	14
2.1.6 Термический анализ .....	14
2.1.7 Дилатометрический анализ .....	14
2.2. Результаты и обсуждение .....	16
2.2.1. Структурная аттестация допированных молибдатов висмута .....	16
2.2.2. Размерные и термические характеристики молибдатов висмута .....	21
3 КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА НА БАЗЕ $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ .....	22
3.1 Методики исследований и расчетов .....	22
3.1.1 Импедансная спектроскопия .....	22
3.1.2 Измерение каталитической активности допированных молибдатов висмута в реакции окисления угарного газа .....	22
3.2 Результаты и обсуждение .....	23
3.2.1 Электропроводящие свойства молибдатов висмута .....	23
3.2.2 Каталитические свойства допированных молибдатов висмута. ....	27
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	29

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

at.% - атомарные проценты

$a$ ,  $b$ ,  $c$  – параметры элементарной ячейки, Å

$x$  – мольная доля компонента

$T$  – температура, °C

$T_{\text{пл}}$  – температура плавления, °C

$R$  – сопротивление, Ом

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – углы элементарной ячейки, °

$\sigma$  – общая электропроводность, Ом<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>

$l$  – толщина образца, см

$S$  – площадь платиновых электродов, см<sup>2</sup>

$\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>

$M$  – молекулярная масса, г/моль

$V$  – объем элементарной ячейки, Å<sup>3</sup>

$Z$  – число формульных единиц

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

$\alpha$  – степень превращения, доли или %

## ВВЕДЕНИЕ

Создание новых неорганических материалов, которые, благодаря своему составу и структуре, могут проявлять интересные с технологической точки зрения свойства, например, ионную проводимость, а также установление фундаментальных закономерностей между их составом, структурой и проявляющимися свойствами является актуальной научной и практической задачей. Целью настоящей работы является разработка оптимальных составов, методов получения и аттестации сложнооксидных материалов на основе молибдатов и ниобатов висмута.

Для решения поставленных задач предлагаются следующие основные направления исследований:

1) Получение соединений, изоструктурных  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5}$ , и отвечающих формулам:  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}'_y\text{O}_{34\pm\delta}$   $\text{Me}, \text{Me}' =$  металлы ПА группы и триады железа, значение  $x = 0..1.0$ ,  $\Delta x = 0.1$  с использованием твердофазного синтеза и синтеза с использованием жидких прекурсоров.

2) Исследование механизма процессов, протекающих при синтезах указанных твердых растворов, сравнительный анализ результатов синтеза. Выявление оптимальных для получения фаз с заданными структурными и функциональными параметрами методов и приемов синтеза.

3) Изучение термической устойчивости, возможного полиморфизма, при помощи термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, дилатометрии. Определение состава поверхности, морфологии, пористости, коэффициентов термического расширения керамических образцов, возможного химического взаимодействия с традиционными катодными материалами

4) аттестация физико-химических свойств полученных сложных оксидов методами импедансной спектроскопии и изучения каталитической активности в проточном реакторе.

Полученные в ходе выполнения исследования научные результаты позволят существенным образом увеличить объем знаний о способах синтеза, структурных и размерных характеристиках молибдатов висмута, и будут использоваться для ведения дальнейшей научной работы и написания диссертаций.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### 1 Экспериментальные исследования по выбору оптимальных составов и методов получения висмут - содержащих соединений различных структурных типов

#### 1.1 Методики синтеза материалов и оптимизации их параметров

Объектами данного исследования являются колнчатые молибдаты висмута – сложнооксидные материалы на базе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Традиционные методики изучения и оптимизации параметров подобных соединений направлены по двум руслам: во-первых, это модификация состава и/или структурная модификации соединения, а во-вторых, изменение дисперсности, т.е. формы существования соединения (понятно, что вещество в крупнокристаллическом и в наноразмерном состоянии может проявлять принципиально разные свойства). Первый путь достигается введением различных допантов в структуру интересующих соединений, а второй – варьированием методик получения соединений, позволяющих получить вещество в ультра-нанодисперсной форме или же наоборот, с частицами относительно крупного размера. Таким образом, в обоих случаях оптимизация параметров материала сводится к выбору методик синтеза. Однако прямое переложение известных методик на конкретные соединения зачастую невозможно и требует дополнительных экспериментальных исследований и разработки собственных методических указаний. Далее представлены общие описание использованных методов синтеза.

##### 1.1.1 Метод твердофазного синтеза

Традиционным способом получения сложных оксидов является твердофазная керамическая технология синтеза из простых оксидов, карбонатов или гидроксидов. При этом выбор реагента может сказаться на макро-свойствах продукта синтеза, например, на активности катализатора [1]. Исходную механическую смесь подвергают термической обработке с промежуточными перетираниями. Температурный режим синтеза выбирают, исходя из информации о виде фазовой диаграммы, или эмпирически. Также практикуется синтез через одноэтапный расплав и охлаждение смеси [2].

Для синтеза твердых растворов на основе молибдата висмута готовили смеси из исходных оксидов висмута, молибдена и металла-допанта в соответствии с уравнениями реакции (1.1-1.4):



где  $x=0.1-1.0$ ,  $\Delta x=0.1$ ,  $n \cdot x\text{MeO}_x = 0.5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;



где  $x=0.1-1.0$ ,  $\Delta x=0.1$ ,  $n \cdot x\text{MeO}_x = 0.5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;



где  $x=0.1-1.0$ ,  $\Delta x=0.1$ , Me=Mg, Ca, Sr, Ba;



где  $x=0.1-1.0$ ,  $\Delta x=0.1$ , Me=Mg, Ca, Sr, Ba.

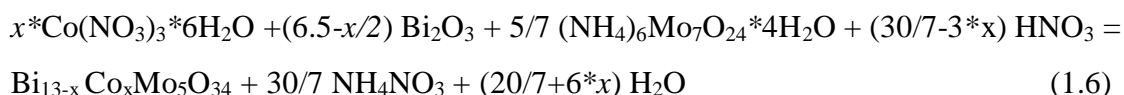
Смеси тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и подвергали отжигу при температурах от 500 до 900°C. Температуру повышали ступенчато через каждые 50°C и выдерживали на каждой стадии 10 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания. Состав исходных смесей, промежуточных и конечных продуктов контролировали с использованием РФА. Для выявления эффективности закалки, были проведены параллельные синтезы (с закалкой и без).

В данной работе в качестве альтернативного традиционной керамической технологии были предложены методы жидких пиролиза жидких прекурсоров и метод соосаждения.

### 1.1.2 Методы соосаждения и метод пиролиза жидких прекурсоров

Для синтеза методом соосаждения или методом жидких прекурсоров используются растворимые соединения соответствующих металлов – нитраты, аммонийные соли, органические соединения.

В случае метода соосаждения в качестве осадителя был опробован раствор аммиака. В качестве примера представлена реакция получения молибдата висмута, допированного кобальтом. Суммарное уравнение реакции в этом случае (после окончательной термообработки):

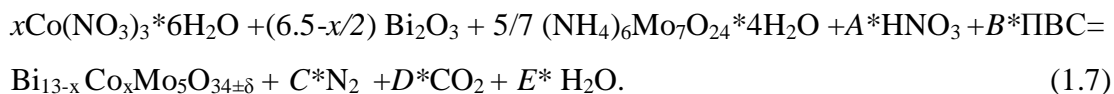


После смеси полученных растворов проводили осаждение аммиаком. Значение pH = 8 поддерживали с помощью раствора аммиака в течении 2-х часов до образования устойчивого осадка при температуре 80°C. Осадок декантировали, высушивали на плите. Далее проводили пиролиз полученного прекурсора, затем окончательную термообработку образцов в течение нескольких часов (до 5 часов) при температуре 650-850°C. При оптимизации данного метода варьируемыми параметрами являются, прежде всего, температура, скорости смешения растворов и введения осадителя, интенсивности перемешивания системы и режимы сушки.

В случае метода жидких прекурсоров смесь исходных растворов была восстановлена органическим реактивом – поливиниловым спиртом (ПВС). Восстановление идет в кислой среде не выше pH 4, создаваемой дополнительно введенной



азотной кислотой, восстановление нитрогруппы идет до молекулярного азота. Суммарное уравнение реакции для молибдата висмута, допированного кобальтом в этом случае после окончательной термообработки (1.7):



Для оптимизации методики используются такие параметры синтеза, как температура, скорости смешения, количества восстановителя (избыток, недостаток или стехиометрическое количество), кислотность среды, общий объем раствора, интенсивность перемешивания и т.п.

### 1.1.3 Методика рентгенофазового анализа

Полученные образцы были подвергнуты рентгенофазовому анализу, с целью определения однофазности синтезированных веществ и определения последовательности фазообразования в изучаемой системе. Анализ был проведен с помощью рентгеновского автоматизированного дифрактометра D8 ADVANCE с использованием позиционно-чувствительного детектора (Институт Металлургии УрО РАН). Рентгенограмма была снята в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов  $2\theta=10-70$  градусов со скоростью 2 градуса в минуту.

Нахождение параметров элементарных ячеек проводили на компьютере с помощью специальных программ: «FPeaK», «Match», «Celref». Идентификация фаз проведена с использованием картотек ICDD, COD и AMSCD.

## 1.2 Результаты и обсуждение

### 1.2.1 Синтез и установление областей гомогенности молибдатов висмута

#### **$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34 \pm \delta}$ , допированных металлами подгруппы железа.**

Для синтеза изучаемых соединений использовали следующие исходные оксиды:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос.ч.  $\geq 99.5\%$ ),  $\text{MoO}_3$  (ос.ч.  $\geq 98.5\%$ ),  $\text{NiO}$  (ос.ч.  $\geq 98.5\%$ ),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ос.ч.  $\geq 98.5\%$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  (ос.ч.),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1) Замещенные кобальтом молибдаты висмута. В литературе имеется достаточно материала по замещению кобальтом атомов в подрешетке висмута в простых [3] и сложных оксидах [4-5]. Это может обеспечить возможность контроля таких практически значимых свойств, как каталитическая активность, электропроводность или термоЭДС [6-8]. Исходя из правила Гольдшмидта, такое замещение возможно при соблюдении соотношения радиусов атомов (разница не более 15%) и устойчивости координационного окружения (к.ч.=8). Однако замещение кобальтом подрешетки висмута в соединениях с колончатой структурой до сих пор не проводилось.

В настоящей работе методом РФА установлено, что при использовании твердофазного синтеза при  $x \leq 0.2$  образуется однофазное соединение  $\text{Bi}_{1-x}\text{Co}_x[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}][\text{MoO}_4]_5$ . Дополнительным доказательством этому факту являются данные электронной микроскопии (см. раздел 2 основной части). При увеличении концентрации допанта происходит выделение второй фазы, изоструктурной  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  (орторомбическая симметрия, Пр. гр.  $Pca2_1$ ,  $a=5.5019(2)\text{Å}$ ,  $b=16.2449(7)\text{Å}$ ,  $c=5.5237(1)\text{Å}$ ). При использовании растворных методов синтеза наблюдается образование смесей молибдата висмута, независимо от концентрации кобальта. Таким образом, твердофазный метод синтеза является оптимальным для данных образцов.

Допирование подрешетки молибдена описано для многих металлов [9-14]. Благодаря тому, что эта подрешетка более «рыхлая», ограничения по размерам атомов допанта являются менее жесткими, и определяющую роль играет наличие устойчивой тетраэдрической или октаэдрической координации. Ион кобальта удовлетворяет данным условиям, вследствие чего наблюдается образование твердых растворов замещения с формулой  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  вплоть до  $y=0.2$ . Полученные твердые растворы являются отличными от замещенных в подрешетку висмута, проявляют иные структурные и электропроводящие характеристики. Для оптимизации изучения данных сложных оксидов был уменьшен шаг в их концентрационном ряд с 0.1 до 0.05. Таким образом, в случае кобальты были систематически изучены твердые растворы  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ , где  $x, y = 0.05..0.20$ ,  $\Delta x, y = 0.05$ . Описание изменения параметров элементарной ячейки данных соединений и их структурных особенностей приведено в разделе 2 основной части

2)Замещение железом. Существует довольно большой массив работ, посвященным сложным оксидам висмута и железа[15,16]. Помимо этого, железо активно используют при допировании висмутсодержащих электролитов[17]Так, в [18] показано успешное замещение в подрешетку ванадия в ванадатах висмута, что соответствует их близким ионным радиусам ( $r_{\text{V}_{\text{IV}}} = 0.355\text{Å}$ ,  $r_{\text{V}_{\text{VI}}} = 0.54\text{Å}$ ,  $r_{\text{Fe}^{+3}_{\text{IV}}} = 0.49\text{Å}$ ,  $r_{\text{Fe}^{+3}_{\text{VI}}} = 0.55-0.65\text{Å}$ [19]) и координационному окружению. Учитывая близкие кристаллические свойства ионов молибдена и ванадия ( $r_{\text{Mo}_{\text{VI}}} = 0.59\text{Å}$ ;  $r_{\text{Mo}_{\text{IV}}} = 0.41\text{Å}$  [19]) в случае молибдатов висмута также следует ожидать преимущественного замещения в подрешетку молибдена.

Действительно, по результатам синтеза методом РФА установлено, что при использовании твердофазного синтеза при  $y \leq 0.3$  образуется ряд твердых растворов с общей формулой  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ . При уменьшении шага концентраций допанта до 0.05 граница области гомогенности была расширена до  $y \leq 0.35$ . Также показано, что режим синтеза с закалками приводит к образованию чистых фаз указанной области, а отсутствие

закалок –к образованию 1-5% примесных фаз молибдатов висмута. При использовании растворных методов синтеза наблюдается образование примесных фаз на основе ферритов висмута, независимо от концентрации допанта, что подтверждает необходимость четкого контроля температуры синтеза. Детали кристаллической структуры допированных молибдатов приведены ниже.

3)Замещение никелем. Замещение никелем не привело к образованию твердых растворов, образование однофазных систем не наблюдалось независимо от способа синтеза. По данной причине эти составы были исключены из дальнейших исследований.

### 1.2.2 Синтез и установление областей гомогенности молибдатов висмута

#### **$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , допированных металлами ПА подгруппы.**

Системы  $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3$ , где Me = металл ПА группы довольно хорошо изучены. Так, [20-21] установлено, что в случае кальция, бария и стронция происходит образование четырех инконгруэнтно плавких соединений ( $\text{Bi}_{14}\text{Me}_5\text{O}_{26}$ ,  $\text{Bi}_2\text{MeO}_4$ ,  $\text{Bi}_{10}\text{Me}_7\text{O}_{22}$  и  $\text{Bi}_6\text{Me}_7\text{O}_{16}$ ) и четырех твердых растворов, (ГЦК, ОЦК и два ромбоэдрических –  $\beta_1$  и  $\beta_2$ ). В случае с системой  $\text{MgO-Bi}_2\text{O}_3$  подобных фазовый отношений не наблюдается из-за существенно меньшего ионного радиуса магния, однако сообщается некоторые бинарные соединения известны ( $\text{Bi}_{18}\text{Mg}_8\text{O}_{36}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{MgO}_9$ ) [22-24].

Металлы ПА подгруппы склонны к проявлению координации с к.ч.=8 [19], что определяет их способность замещать изолированные позиции висмута в молибдатах висмута с колончатой структурой. Так, авторами [12] были изучены молибдаты висмута составов  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , где  $x=0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ , Me=Ca,Sr, Ba, причем граница области гомогенности соответствует  $x=0.75$ , а состав  $x= 0.5$  характеризует повышение матричной триклинной структуры до моноклинной.

Также в литературе рассмотрены случаи допирования магнием низкосимметричных соединений висмута. Так, в [25] была изучена Структура и электропроводность кислород-ионных проводников  $\text{Bi}_{13}(\text{Mo}, \text{M})_5\text{O}_{34}$ , в том числе твердый раствор  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{34}$ , были исследованы методами порошкового РФА и импедансной спектроскопии. Данные соединения изоструктурны с  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_4\text{VO}_{34}$ ; они кристаллизуются в моноклинной симметрии (пр. гр. P2/c). Структуры обладают типичными столбцами  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$ , расположенными вдоль (010), в окружении тетраэдров  $(\text{Mo}, \text{Mg})\text{O}_4$ , упакованных в слои, параллельных (100) и (001). Параметры элементарной ячейки составили :  $a=11.727(1)$ ,  $b=5.796(1)$ ,  $c=24.753(2)$ ,  $\beta=102.63(1)^\circ$ , экспериментально значение плотности  $7.60 \text{ г/см}^3$ . Ионная проводимость образца  $\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}] [(\text{Mo}, \text{Mg})\text{O}_4]_5$  была исследована методом импедансной спектроскопии, при этом типичный вид годографа характеризуется в высоком диапазоне частот полукругом, который

соответствует объемному вкладу  $\text{Bi}_{13}(\text{Mo}, \text{M})_5\text{O}_{34}$ , а затем на более низких частотах прямой линией, связанной с межфазным процессом при блокировании электродов.

В настоящей работе выявлено, что для всех щелочноземельных-допантов область гомогенности образующихся твердых растворов не превышает  $x=0.7$ , однако область стабилизации моноклинной модификации различна, что вполне объяснимо разностью ионных радиусов соответствующих элементов. Как и для допантов подгруппы железа, обнаружено, что методы синтеза с использованием жидких прекурсоров не подходят для получения данного типа соединений четкого отсутствия контроля температур. При твердофазном методе синтеза рекомендуется проведение промежуточных закалок, что обеспечит минимальное количество примесей в продукте.

## **2 АТТЕСТАЦИЯ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА НА БАЗЕ $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34}\pm\delta$ .**

### **2.1 Методики исследований и расчетов**

#### **2.1.1 Рентгенофазовый анализ**

Идентификацию синтезированных сложных оксидов и контроль за однофазностью образцов осуществляли методом порошкового РФА. Анализ выполняли с помощью рентгеновского автоматизированного дифрактометра ДРОН-3. Рентгенограммы снимались в  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении в интервале углов  $2\Theta=20-60$  градусов со скоростью 2 градуса в минуту.

Нахождение параметров элементарных ячеек выполняли на компьютере с помощью программных пакетов «FPeaK», «Celref». Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD [26].

Прецизионные рентгенографические исследования проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ1 ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке). В качестве внешнего стандарта использовали кремний с параметром элементарной ячейки  $a = 5.43094(2) \text{ \AA}$ .

Съемку образцов для полнопрофильного анализа по методу Ритвелда проводили в сканирующем режиме с шагом 0.02 градуса и выдержкой 20 с в точке.

Высокотемпературный рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре D8 ADVANCE ( $\text{Cu-K}\alpha$  излучение, позиционно-чувствительный детектор VÅNTEC1), оснащенном высокотемпературной камерой НТК2000. Дифрактограммы снимали в геометрии  $\theta$ - $\theta$ , в интервале углов  $9-81^\circ$  ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ),  $\Delta 2\theta=0.02^\circ$ , с экспозицией в точке 32 секунды. Исследования были проведены в интервале  $30-800^\circ\text{C}$  с шагом по температуре  $10^\circ\text{C}$ , скоростью нагрева  $5^\circ/\text{с}$  и изотермической выдержкой перед каждой съемкой 30с. Для анализа дифрактограмм использовали программный пакет  $\text{DIFFRAC}^{\text{plus}}$  [27] и базу данных международного центра дифракционных данных PDF2 ICDD [26]. Для расчетов

параметров элементарной ячейки и уточнения кристаллической структуры использовали программные пакеты LMGP [28] и TOPAS [29]. Все рентгеновские исследования были проведены в Институте Металлургии УрО РАН.

### **2.1.2 Метод Ритвелда (полнопрофильный анализ)**

Метод Ритвелда для анализа порошковых дифрактограмм широко применяется в рентгенографии [30]. Это метод для уточнения кристаллической структуры, который использует не интегральные интенсивности пиков на дифрактограммах, а интенсивности, непосредственно получаемые при пошаговом сканировании, при этом интенсивность в каждой точке рассматривается как сумма вкладов от ближайших брэгговских рефлексов.

Впервые алгоритм программы для анализа данных нейтронной дифракции от источников с фиксированной длиной волны был описан Ритвелдом [31]. В настоящее время исследователям доступно большое количество программ полнопрофильного уточнения по методу Ритвелда. В настоящей работе дифракционные данные обрабатывались методом полнопрофильного анализа по Ритвелду с использованием программного пакета FullProf [32]. При выполнении расчетов по методу Ритвелда для описания профиля дифракционной линии использовали метод фундаментальных параметров (FPA).

### **2.1.3 Сканирующая электронная микроскопия**

Микроскопические исследования выполнены с помощью сканирующего электронного (растрового) микроскопа JEOL JSM 6390LA. Для управления и контроля работы JEOL JSM 6390LA использован программный пакет SEM control program, Version 8.29. Для исследования морфологии поверхности брикеты шлифовали на тонкой наждачной бумаге, затем травили концентрированной соляной кислотой для удаления мелких крупинок порошка с поверхности брикета, выявления границ зерен и предотвращения гидролиза висмута. Энергодисперсионный анализ выполнен с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300. Предел детектирования при обычных энергиях (5-20 кВ) составляет ~0.5 ат.%, ошибка измерения концентрации  $\pm 2\%$ . Управление, контроль работы и анализ полученных данных осуществляли с использованием программного пакета Analysis Station, JED series, Version 3.7.

### **2.1.4 Определение распределения частиц порошков по размерам**

Определение размеров частиц полученных порошков проводили с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

Исследуемые образцы тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Полученный порошок помещали в

устройство для пробоподготовки, где он диспергировался при помощи специального перемешивающего устройства и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в измерительную кювету прибора, где измерялась интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча в зависимости от угла. По полученной зависимости проводился расчёт распределения частиц по радиусам.

### **2.1.5 Химический анализ твердых растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии**

Для химического анализа были взяты образцы керамики молибдатов висмута. Данные порошки взвешивали, частично растворяли в концентрированном растворе NaOH, затем проводили окончательное растворение путем добавления азотной кислоты. Следующим этапом пробу помещали в колбу и доводили до метки деионизованной водой (емкость мерных колб - 100 или 50 мл). В случае помутнения раствора при разбавлении (из-за гидролиза  $\text{Bi}^{3+}$ ), добавляли еще 1-2 мл азотной кислоты. Полученный раствор анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Thermo Scientific. Для анализа были выбраны соответствующие линии эмиссионного спектра, например, 190.234 нм, 222.825 нм, 223.061 нм для висмута. Анализ по каждой линии проводили в трех параллелях, значения концентраций, полученные по различным линиям, усредняли. По результатам анализа рассчитывали соотношение по металлическим компонентам в сложном оксиде. Аппаратная погрешность определения концентрации в металлах составляет  $\pm 1.5\%$ , возможная погрешность в рассчитанном по концентрации металлов значении индекса в формуле твердого раствора не превышает 0.02.

### **2.1.6 Термический анализ**

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx, позволяющем одновременно выполнять ТГ и ДСК измерения. Съемку проводили в алундовых или платиновых тиглях в режиме нагрева от 25 до 800°C в атмосфере Ar при скоростях 5-10°/мин. Выделяющиеся газообразные продукты исследовали на масс-спектрометрическом анализаторе NETZSCH QMS 403C Aeolos.

### **2.1.7 Дилатометрический анализ**

Для измерений линейного термического расширения образцов использовали дилатометр DIL 402 C с вакуум-плотной печью. Образцы после конечной стадии синтеза были спрессованы в прямоугольные столбики и спечены при соответствующих температурах. Для придания окончательной формы и размеров (длина должна составлять не более 25 мм) столбики были подвергнуты шлифованию. Образец помещали в

установку, скорость нагрева составляла 2 градуса в минуту, производили съемку зависимости линейных размеров образца от температуры. В качестве стандартного образца использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 100% чистоты. Коэффициент термического расширения рассчитывается по следующей формуле:  $\alpha = l \frac{dl}{dT}$ ; где  $l$  – начальная длина образца, мкм;  $dT$  – температурный интервал, К;  $dl$  – изменение длины образца в температурном интервале  $dT$ , мкм.

## 2.2. Результаты и обсуждение

### 2.2.1. Структурная аттестация допированных молибдатов висмута

Определение областей существования твердых растворов и их структурная аттестация осуществлялись посредством РФА. Типичный вид рентгенограммы представлен на рис. 2.1 В случае матричного соединения был получен однофазный образец, кристаллизующийся в триклинной симметрии (пр. гр P-1,  $a=11.798\text{Å}$ ,  $b=5.803\text{Å}$ ,  $c=24.744\text{Å}$ ,  $\alpha=89.7^\circ$ ,  $\beta=102.8^\circ$ ,  $\gamma=89.9^\circ$ ). Во всех случаях замещения, указанных в предыдущем разделе, наблюдалось образование фазы на основе матричного соединения  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  в его низкотемпературной (триклинная симметрия, ) и высокотемпературной формах (моноклинная симметрия, пространственная группа  $P_12/C$ ). Для твердых растворов различных составов рассчитывали параметры элементарной ячейки.

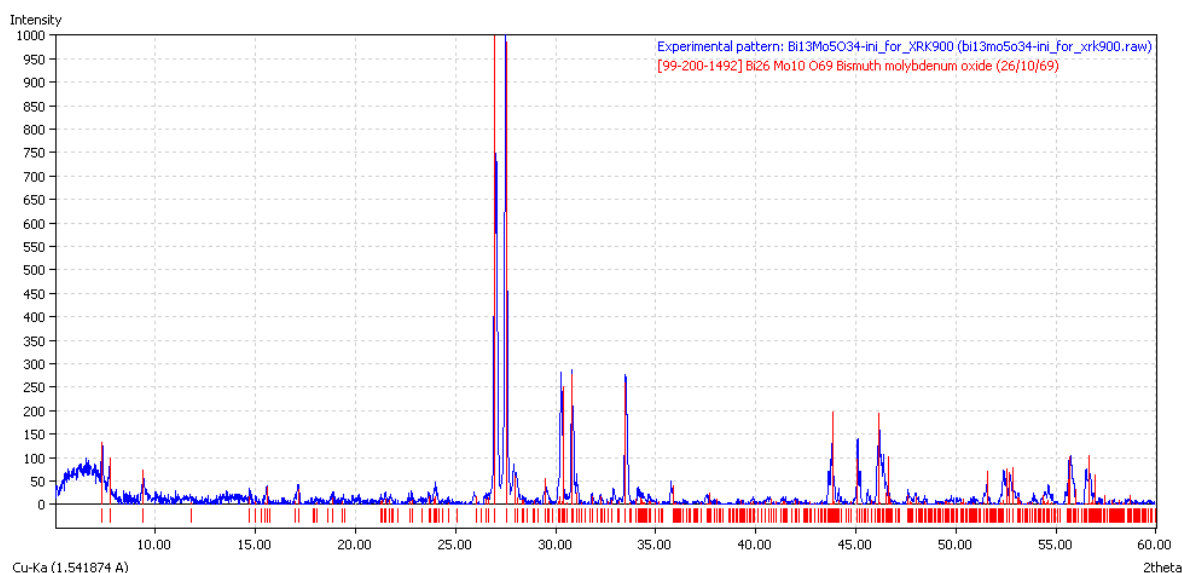


Рисунок 2.1 Рентгенограмма образца  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ .

#### 1) Молибдаты висмута, допированные кобальтом и железом.

Как уже было указано в разделе 1 основной части, методом РФА установлено, что при  $x \leq 0.2$  и  $y \leq 0.2$  образуются твердые растворы замещения. Дополнительным доказательством этому факту являются данные электронной микроскопии. На рис. 2.2 приведена микрофотография скола брикета, где четко видна только одна фаза. При увеличении концентрации допанта происходит выделение второй фазы, изоструктурной  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (орторомбическая симметрия, Пр. гр.  $Pca2_1$ ,  $a=5.5019(2)\text{Å}$ ,  $b=16.2449(7)\text{Å}$ ,  $c=5.5237(1)\text{Å}$ ). По результатам рентгенофазового анализа рассчитаны параметры элементарной ячейки. Для примера, в таблице 2.1 приведены результаты для ряда твердых растворов с концентрациями допанта  $y \leq 0.2$



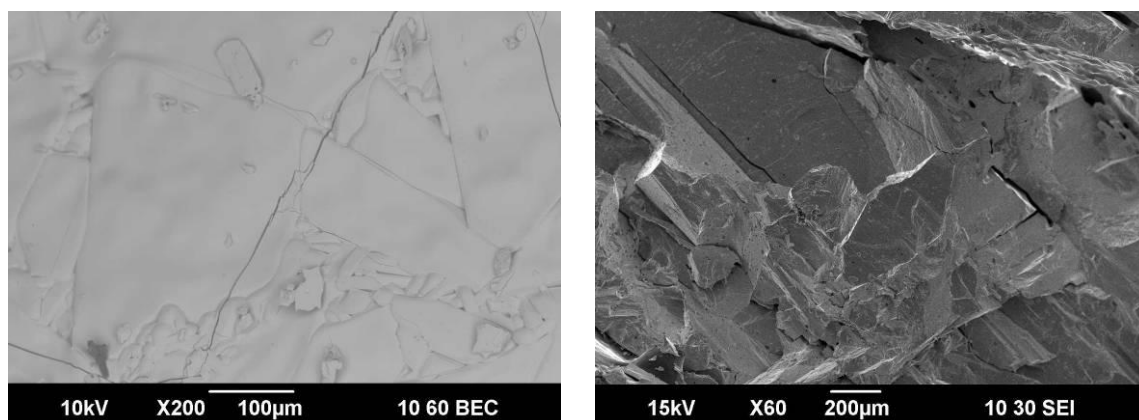


Рисунок 2.2 Изображение скола брикета  $\text{Bi}_{12.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$ , полученное при помощи СЭМ.

Таблица 2.1 Значения параметров элементарной ячейки и значения плотности для составов и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $y=0\ldots 0.20$

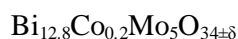
Состав шихты	модификация	параметры элементарной ячейки					
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.798	5.803	24.744	89.70	102.80	89.90
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.796	5.804	24.755	89.87	102.63	89.86
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.734	5.793	24.754		102.56	
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.723	5.790	24.729		102.53	
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.723	5.860	24.703		102.38	

Химический состав избранных образцов был аттестован методами сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионной приставкой и атомно-эмиссионного анализа. Результаты энергодисперсионного анализа приведенные в таблице 2.2, отображают неравномерное распределение кобальта по образцу, но среднее значение содержания кобальта отвечает составу заложенной шихты, как и результаты химического анализа (таблица 2.3). Следует заметить, что близость спектральных линий висмута и молибдена в EDX-спектре не может обеспечить достоверное определение содержания каждого из элементов, но позволяет установить их весьма точное суммарное содержание.

Для уточнения параметров элементарной ячейки и положения атомов в молибдатах висмута, допированных в различные подрешетки, был использован полнопрофильный рентгеновский анализ. По итогам расчета для допированных и в подрешетку висмута, и молибдена образцов, выявлено расщепление кристаллографической позиции молибдена Mo1. При сравнении заселенностей в исходной структуре и структуре образца  $\text{Bi}_{12.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$ , наблюдается небольшое уменьшение заселенностей атомов висмута, находящихся в колонках  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$ , но заселенность среди изолированных атомов остается

на прежнем уровне, хорошо описывается комбинированием заселенности атомов кобальта и висмута. Последнее явление не наблюдается при допировании в подрешетку молибдена из-за схожести электронного строения этих элементов.

Таблица 2.2 Результаты энергодисперсионного анализа состава скола брикета



Содержание, at. %						
Bi	Mo	Co		Bi	Mo	Co
Теоретическое (без учета кислорода)			№	Экспериментальное (без учета кислорода)		
71.12	27.77	1.11	1	88.74	11.26	0
<b>сумма=98.89</b>		<b>1.11</b>	2	86.60	13.40	0
			3	90.68	9.32	0
			4	87.08	12.46	0.46
			5	86.85	11.98	1.17
			6	89.90	8.76	1.34
			7	93.68	4.49	1.83
			8	80.61	17.48	1.91
			9	82.81	14.25	2.94
			10	80.63	13.84	5.53
			<b>ср.знач.</b>	<b>сумма=98.49</b>	<b>1.51</b>	

Таблица 2.3 Результаты химического анализа образцов  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

Состав	Теоретическое соотношение анализируемых элементов	Практическое соотношение анализируемых элементов
$\text{Bi}_{12.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$	Bi: Mo: Co = 12.8: 5.0: 0.2	Bi: Mo: Co = 12.70: 5.0: 0.19
$\text{Bi}_{12.6}\text{Co}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$	Bi: Mo: Co = 12.6: 5.0: 0.4	Bi: Mo: Co = 12.52: 5.0: 0.36
$\text{Bi}_{12.4}\text{Co}_{0.6}\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$	Bi: Mo: Co = 12.4: 5.0: 0.6	Bi: Mo: Co = 12.48: 5.0: 0.55
$\text{Bi}_{12.2}\text{Co}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{34-\delta}$	Bi: Mo: Co = 12.2: 5.0: 0.8	Bi: Mo: Co = 12.34: 5.0: 0.78
$\text{Bi}_{12}\text{CoMo}_5\text{O}_{34-\delta}$	Bi: Mo: Co = 12.0: 5.0: 1.0	Bi: Mo: Co = 12.02: 5.0: 0.93

Замещение железом также приводит к образованию ряда твердых растворов. Данные по расчету параметров кристаллической решетки представлены в таблице 2.4. Видно, что как и в случае кобальта, при возрастании концентрации допирующего компонента происходит стабилизация высокотемпературной фазы. Также наблюдается систематическое уменьшение параметров элементарной ячейки а и b, связанное с меньшим размером атома-заместителя.

Для железо-замещенных образцов также были проведены исследования порошка и керамики с привлечением электронной сканирующей микроскопии. На рис.2.3 представлены изображения, полученные с помощью СЭМ.

Таблица 2.4 Параметры элементарной ячейки молибдатов висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , допированных железом.

Состав шихты	модификация	параметры элементарной ячейки					
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.798	5.803	24.744	89.70	102.80	89.90
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.796	5.803	24.755	89.78	102.8	89.9
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.794	5.804	24.776	89.95	102.78	89.9
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.775	5.802	24.786		102.86	
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,70}\text{Co}_{0,30}\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.774	5.801	24.805		102.86	
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.772	5.801	24.812		102.67	

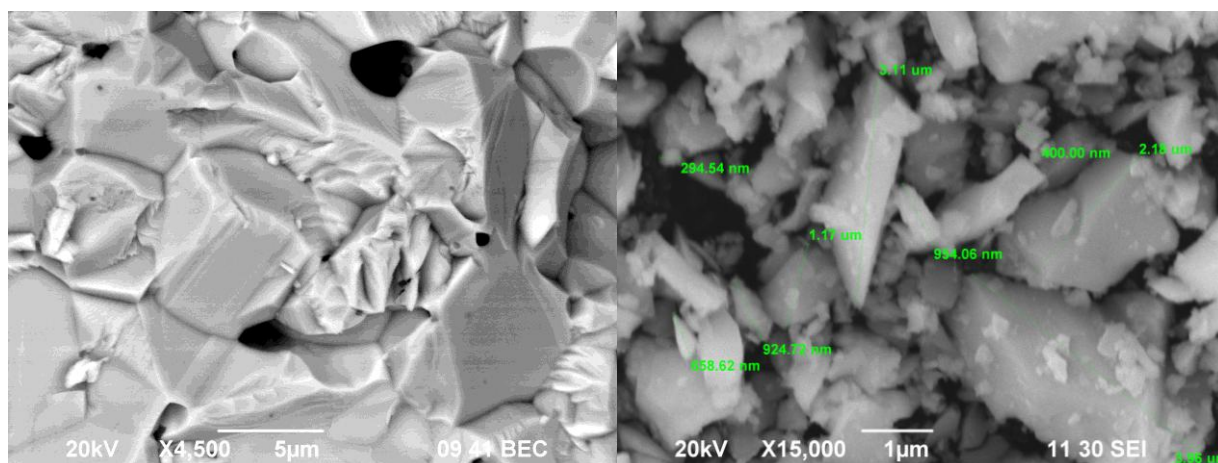


Рисунок 2.3 Изображение порошка (справа) и скола брикета (слева)  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{34\pm\delta}$ , полученное при помощи СЭМ.

По результатам исследования порошка и брикета видно, что образец состоит из зерен различной формы и размеров, размер крупных зерен достигает до 10 мкм, контрастность определяется топографией образца, СЭМ-изображение скола брикета свидетельствует, что образец однофазный, однородный, межзеренная область чистая, размер и форма зерен различна, контрастность определяется топографией образца. Проведенный EDX- анализ показал заданную концентрацию железа в образце.

## 2) Молибдаты висмута, допированные металлами ПА подгруппы.

Как уже указывалось ранее, при замещении металлами ПА группы не наблюдается единой для всех допантов области гомогенности в силу их отличия их ионных радиусов:  $r^{+2}_{\text{VIII}}(\text{Mg}) = 0.89 \text{\AA}$ ,  $r^{+2}_{\text{VIII}}(\text{Ca}) = 1.12 \text{\AA}$ ,  $r^{+2}_{\text{VIII}}(\text{Sr}) = 1.26$ ,  $r^{+2}_{\text{VIII}}(\text{Ba}) = 1.42$ ;  $r^{+3}_{\text{VIII}}(\text{Bi}) = 1.17$  [19]. То есть на примере ПА группы будут наблюдаться эффекты замещения как от ионов больших по размеру (Sr, Ba), так и меньших (Mg, Ca), но обладающих при этом одной степенью окисления. Параметры элементарной ячейки изученных молибдатов висмута

приведены в таблице 2.5 (крайние соединения соответствуют границе области гомогенности).

Таблица 2.5 Параметры элементарной ячейки молибдатов висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , допированных металлами ПА подгруппы (для однофазных образцов).

Состав шихты	модификация	параметры элементарной ячейки					
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.798	5.803	24.744	89.70	102.80	89.90
$\text{Bi}_{12.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.806	5.810	24.728	89.83	102.68	89.81
$\text{Bi}_{12.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.714	5.797	24.726		102.31	
$\text{Bi}_{12.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.712	5.796	24.729		102.27	
$\text{Bi}_{12.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.696	5.790	24.707		102.27	
$\text{Bi}_{12.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.684	5.788	24.694		102.28	
$\text{Bi}_{12.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.674	5.785	24.692		102.29	
$\text{Bi}_{12.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.668	5.784	24.627		102.29	
$\text{Bi}_{12.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.666	5.782	24.617		102.28	
$\text{Bi}_{12.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.785	5.804	24.742	89.85	102.65	89.63
$\text{Bi}_{12.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.758	5.804	24.716	89.92	102.24	89.65
$\text{Bi}_{12.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.712	5.796	24.741		102.21	
$\text{Bi}_{12.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.728	5.799	24.720		102.21	
$\text{Bi}_{12.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.744	5.804	24.701		102.26	
$\text{Bi}_{12.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.736	5.795	24.690		102.23	
$\text{Bi}_{12.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.731	5.794	24.687		102.21	
$\text{Bi}_{12.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.795	5.804	24.754	89.88	102.68	89.85
$\text{Bi}_{12.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.791	5.805	24.766	89.88	102.61	89.84
$\text{Bi}_{12.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.758	5.803	24.737	90.02	102.56	89.89
$\text{Bi}_{12.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.788	5.796	24.741		102.68	
$\text{Bi}_{12.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.759	5.796	24.745		102.65	
$\text{Bi}_{12.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.708	5.795	24.754		102.49	
$\text{Bi}_{12.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.797	5.803	24.754	89.89	102.73	89.83
$\text{Bi}_{12.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.773	5.805	24.778	89.97	102.54	89.89
$\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	триклинная	11.770	5.803	24.774	89.95	102.53	89.90
$\text{Bi}_{12.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.734	5.811	24.793		102.43	
$\text{Bi}_{12.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.725	5.813	24.800		102.40	
$\text{Bi}_{12.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	моноклинная	11.714	5.820	24.777		102.32	

По результатам можно сделать вывод, что наиболее эффективная стабилизация моноклинной симметрии происходит при замещении ионами с меньшим радиусом, для них же наблюдаются большие области гомогенности (см. табл. 2.5). Замещение равным по или большим по размеру ионом не столь эффективно, однако на даже при относительно малых концентрациях может стабилизировать высокотемпературную форму матричного соединения.

### 2.2.2. Размерные и термические характеристики молибдатов висмута

Для порошков различных составов, полученных растворным и стандартным керамическим способами, был исследован размер частиц. Установлено, что размер частиц матричной фазы и допированных молибдатов висмута находится в пределах 0.1-30 мкм. Несколько (два или три) максимума на дифференциальном распределении наблюдается как для однофазных, так и для неоднородных образцов. Такое распределение, скорее всего, можно объяснить высокой способностью частиц порошка к агломерации.

Для оценки термической устойчивости и проверки наличия полиморфизма в исследуемых образцах проведены высокотемпературные исследования. Из полученных данных ДТА и ДСК можно сделать вывод об отсутствии фазовых переходов для моноклинных молибдатов висмута в температурном интервале 30-850°C. Дилатометрические измерения также не показали наличие фазовых переходов. Коэффициент термического расширения, рассчитанный по формуле составил  $1.3-1.5 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , что является характерной величиной для керамики.

Однако методом высокотемпературной рентгенографии была выявлена неравномерность изменения параметров элементарной ячейки с температурой (рис. 2.4), предположительно связанная с изменением механизма внутримолекулярного взаимодействия колончатых элементов и разупорядоченных полиэдров молибдена в рамках одной симметрии.

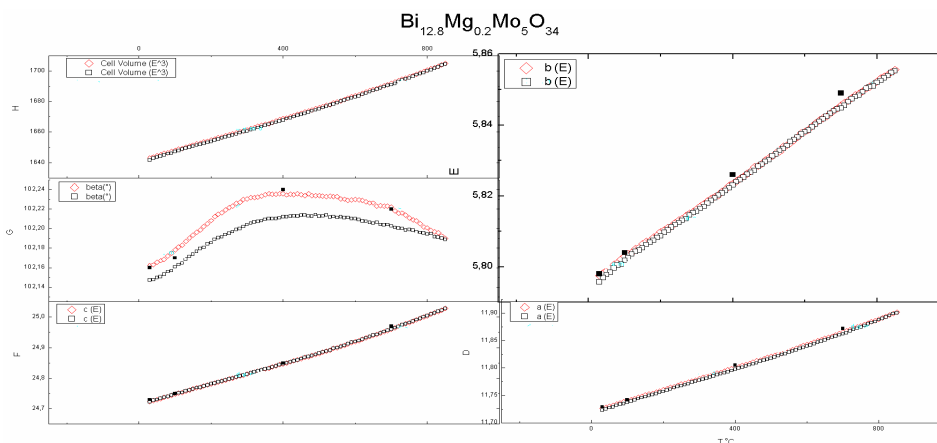


Рисунок 2.4 Изменение параметров элементарной ячейки магний-допированного молибдата висмута с температурой (высокотемпературная рентгенография).

### **3 КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА НА БАЗЕ $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34}\pm\delta$ .**

#### **3.1 Методики исследований и расчетов**

##### **3.1.1 Импедансная спектроскопия**

Исследование электропроводности проведены с использованием метода импедансной спектроскопии. Измерения проводили двухконтактным методом в ячейке с платиновыми электродами на установке, состоящей из ячейки, системы питания, регулятора разогрева и измерительной части с использованием автоматизированных импедансметра Z-3000 фирмы “Elins”. Платиновые электроды наносили посредством разложения гексохлоро платината аммония. Основной формой представления результатов является годограф импеданса, то есть зависимость мнимой составляющей от действительной составляющей сопротивления в симметричных координатах. Эквивалентную схему ячейки подбирали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.). Для измерений ячейку с образцом разогревали до максимальной температуры эксперимента, затем охлаждали, выдерживая при каждой температуре некоторое время для достижения равновесия, определяемого по величине независящего от времени электросопротивления. Температурный интервал исследования 250–850°C. Показания снимались через каждые 25°C

Температуру печи задавали и контролировали с помощью многоканального регулятора температуры «Термодат-13К2». Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:  $-\lg(\sigma) = \lg R - \lg l/\pi r^2$ , где  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ;  $l$  – высота образца, см;  $r$  – радиус образца, см;  $R$  – сопротивление образца, Ом; и строил зависимости  $-\lg(\sigma) = f(1000/T)$ , где  $T$  – температура, К.

Максимальная погрешность измерения электропроводности в основном определялась ошибкой определения геометрических размеров образца и не превышала 0.75%.

##### **3.1.2 Измерение каталитической активности допированных молибдатов висмута в реакции окисления угарного газа**

Реакции окисления СО проводились в реакторе проточного типа (рисунок 3.1), в данной установке реализовался режим, максимально близкий к идеальному вытеснению. Перед началом эксперимента в реактор загружался гранулы исследуемого образца, после этого подавали реакционную смесь. Содержание СО в газовой смеси составляло не более 0,2 об. %, скорость газового потока составляла примерно 1 литр в минуту, удельная нагрузка на образец при этом составляла  $100000 \text{ час}^{-1}$ . Для задания смеси использовались газовые баллоны с поверочной газовой смесью  $\text{N}_2$  и СО (содержание СО – 0,2 %,

остальное – инертный наполнитель  $N_2$ ), а также газометр для задания соотношения кислорода воздуха и монооксида углерода. Соотношение газов в смеси создавали методом вытеснения газом насыщенного раствора хлорида калия. В газометр вместо воды помещали насыщенный раствор хлорида калия для уменьшения растворимости газов в воде. Для определения содержания оксида углерода в исходной и конечной реакционных смесях был использован газоанализатор Testo-350 XL. Экспериментальные данные получали при ступенчатом нагревании реакционной зоны.

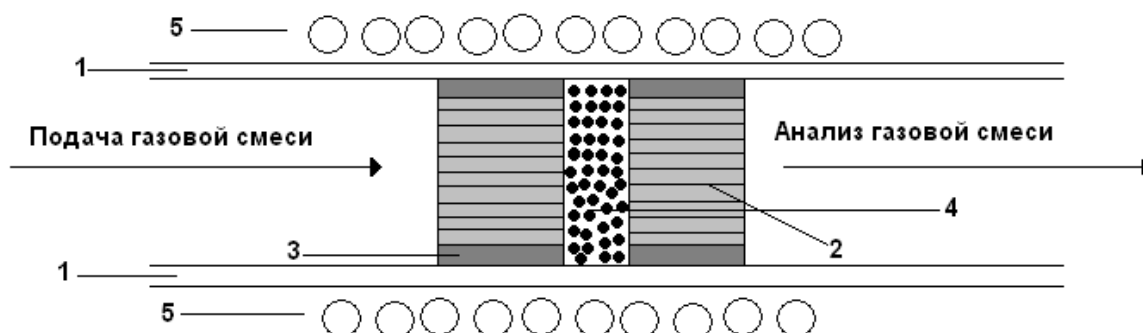


Рисунок 3.1 – Схема реактора проточного типа для определения каталитической

активности: 1 - кварцевая трубка; 2 - кордиерит с каналами для протока газа;

3 - уплотнитель; 4 - гранулированный образец; 5 - нагреватель

### 3.2 Результаты и обсуждение

#### 3.2.1 Электропроводящие свойства молибдатов висмута

#### 4.3. Исследование электропроводности твердых растворов

В данном разделе работы представлены результаты исследования электропроводности для изучаемых систем.

Исследования температурной зависимости электропроводности проводили в интервале температур 850-300°C в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Для каждого состава измерения проводились на таблетированных образцах с платиновыми электродами.

В качестве примера типичных годографов импеданса допированных молибдатов висмута приведены годографы при различных температурах для состава  $Bi_{13}Mo_{4.7}Fe_{0.3}O_{34\pm\delta}$  (рис. 4.1). Подобный вид зависимостей характерен для всех исследуемых составов. Эквивалентную схему ячейки, соответствующей протеканию процессов в определенном температурном интервале, подбирали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

Как видно, форма зависимости меняется при изменении температуры. При относительно низких температурах на годографе видны два четко разделенных полуокружности, правый из которых переходит в линию с наклоном близким к 45°. Для низкотемпературной области схема представляет последовательное соединение

сопротивлений R1, R2 с параллельно присоединенными элементами CPE1, CPE2 и диффузионного элемента Варбурга W1. Элементы типа CPE в эквивалентной схеме – элементы постоянной фазы, выражение адмиттанса для них выглядит как  $Y(\omega) = B \cdot (j \cdot \omega)^n$  и содержит два параметра, в зависимости от величины которых элемент CPE имитирует различные электрические элементы (рис 4.1).

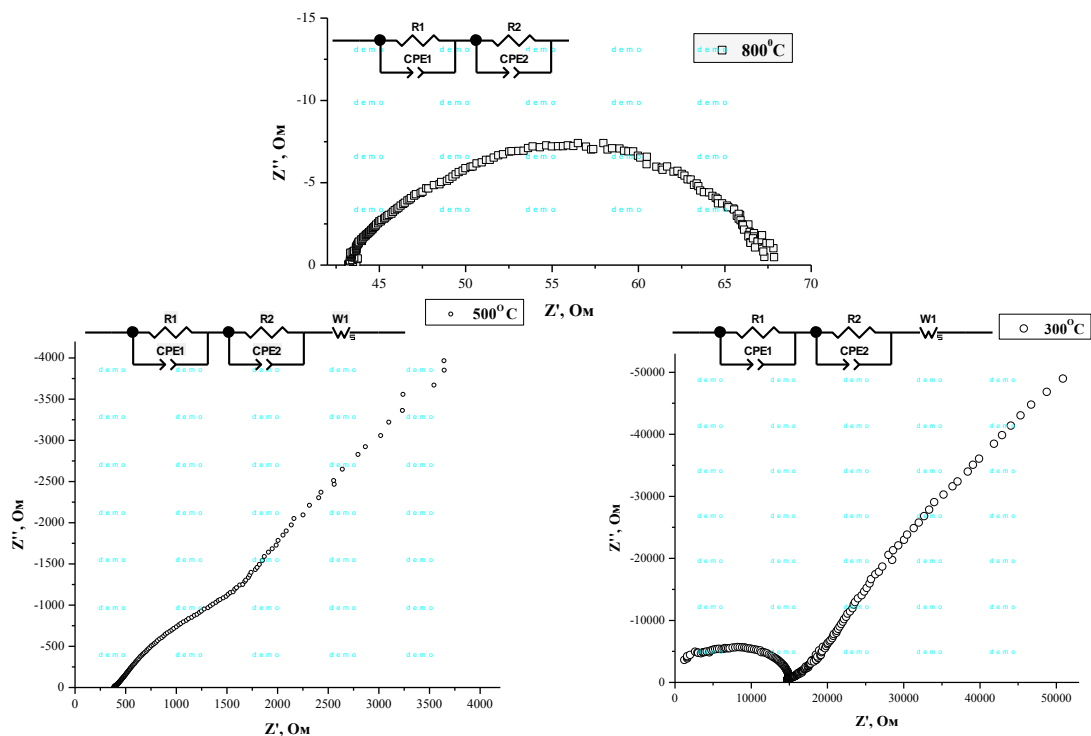


Рисунок.4.1 Изменение вида годографов импеданса образца  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$  с температурой:  $300^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$

Параллельное соединение R1 и CPE1 соответствует общему сопротивлению зерен. Таким образом, проводимость поликристаллического образца при низких температурах рассчитывалась, исходя из значения R1. Элемент Варбурга Ws и соединение R2 и CPE2 описывают протекание электродных процессов: диффузии и электрохимического процесса на поверхности. Порядки величин параметров CPE1-T и CPE2-T –  $10^{-11}$  и  $10^{-6}$  Ф позволяют приписать их собственной проводимости образца и электрохимическому процессу, соответственно [33]. Параметр CPE1-P близок к единице, т.е. в грубом приближении CPE1 можно считать конденсатором, что вполне вписывается в указанную модель.

При повышении температуры процессы диффузии и адсорбции кислорода на электродах существенно облегчаются, и из схемы уходит элемент Варбурга (рис 4.1), радиус окружности, соответствующей электродным процессам уменьшается также по причине облегчения диффузии частиц. При высоких температурах годографы выглядят



как полуокружность меньшего радиуса, переходящая в полуокружность большего радиуса. Рассчитанные из импедансных измерений данные по общей электропроводности, представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности (рис. 4.2-4.4) и таблиц (см. таблицу 3.1) с электрофизическими характеристиками.

Общий вид температурных зависимостей электропроводности от температуры (рис. 4.2-4.3) для изучаемых сложных оксидов является типичным для ионных проводников. Кроме того, на зависимостях  $\lg(\sigma) - 10^3/T$  исследованных соединений присутствуют перегибы на прямолинейных зависимостях, что относится к фазовому переходу из триклинной модификации в моноклинную (для образцов кристаллизующихся в триклинной модификации) или соответствует изменению механизма электропроводности образцов. В общем результаты согласовываются с высокотемпературными дилатометрическими и термогравиметрическими исследованиями. Выявлены наиболее проводящие составы:  $\text{Bi}_{12.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{12.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{12.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{12.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{12.95}\text{Co}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{34\pm\delta}$ .

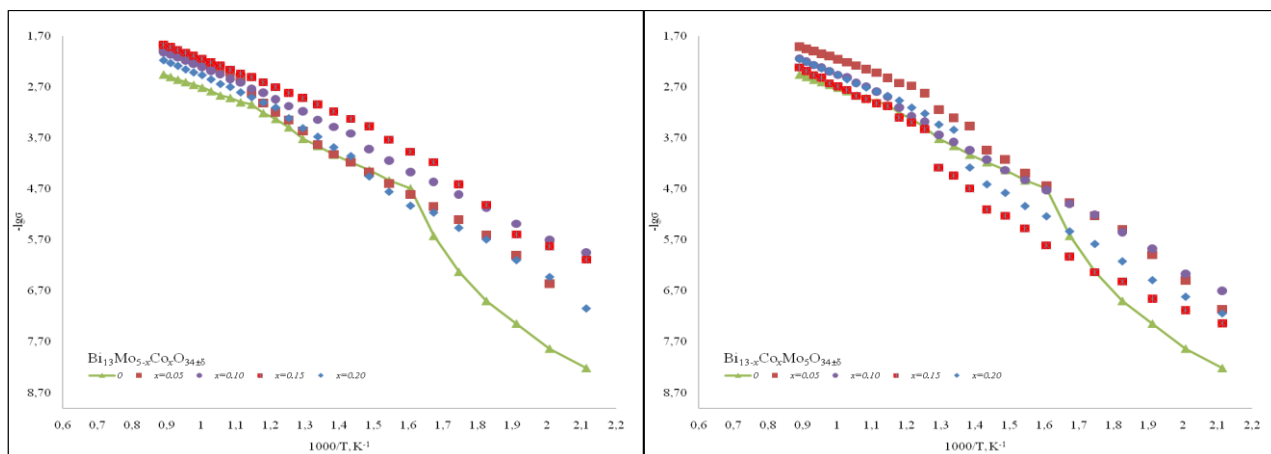


Рисунок 4.2 Температурные зависимости электропроводности молибдатов висмута, допированных кобальтом.

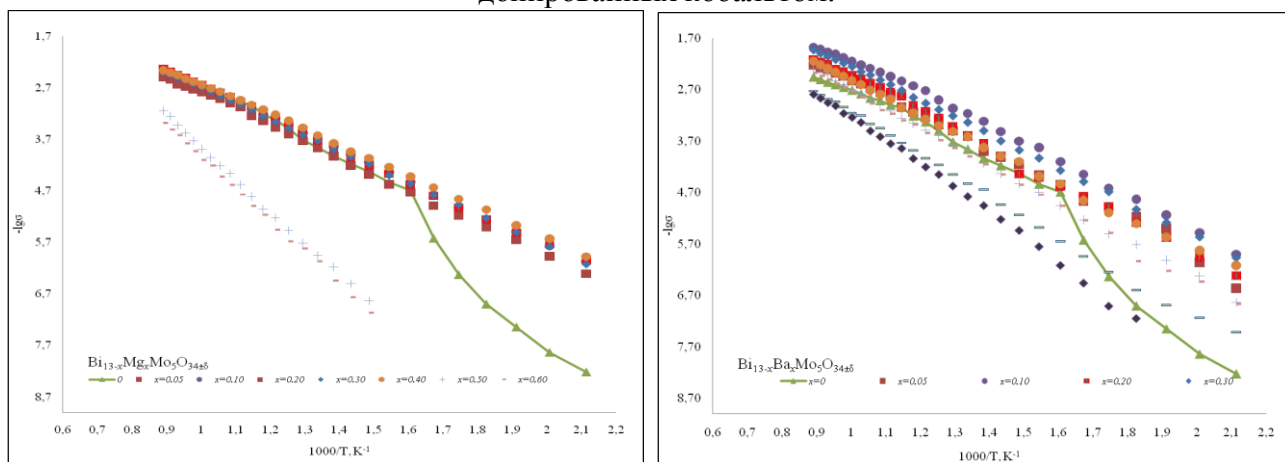


Рисунок 4.3 Пример температурных зависимостей электропроводности молибдатов висмута, допированных элементами ПА группы

Таблица 3.1 Электропроводящие характеристики допированных молибдатов висмута

соединение	$-\lg \sigma(300^\circ)$	$-\lg \sigma(800^\circ)$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.56	6.33
$\text{Bi}_{12.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.64	5.18
$\text{Bi}_{12.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.50	5.03
$\text{Bi}_{12.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.45	5.03
$\text{Bi}_{12.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.50	4.95
$\text{Bi}_{12.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.45	4.86
$\text{Bi}_{12.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.40	4.79
$\text{Bi}_{12.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.27	4.62
$\text{Bi}_{12.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.53	5.12
$\text{Bi}_{12.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.35	4.80
$\text{Bi}_{12.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.27	4.70
$\text{Bi}_{12.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.20	5.54
$\text{Bi}_{12.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.71	5.57
$\text{Bi}_{12.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.11	4.96
$\text{Bi}_{12.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.17	4.70
$\text{Bi}_{12.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.12	5.25
$\text{Bi}_{12.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.15	5.12
$\text{Bi}_{12.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.53	5.44
$\text{Bi}_{12.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.71	5.98
$\text{Bi}_{12.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.31	4.98
$\text{Bi}_{12.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	1.97	4.61
$\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.21	4.97
$\text{Bi}_{12.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.05	4.68
$\text{Bi}_{12.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.29	5.09
$\text{Bi}_{12.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.42	5.50
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{34\pm\delta}$	2.48	5.97
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$	2.34	5.34
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{34\pm\delta}$	2.00	4.98
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$	1.83	4.37
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{34\pm\delta}$	1.89	4.47
$\text{Bi}_{12.95}\text{Co}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.06	5.30
$\text{Bi}_{12.90}\text{Co}_{0.10}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.12	4.81
$\text{Bi}_{12.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	1.98	4.61
$\text{Bi}_{12.80}\text{Co}_{0.20}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	2.29	5.41
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{34\pm\delta}$	2.00	5.23
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{34\pm\delta}$	2.27	5.21
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{34\pm\delta}$	2.27	5.44
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{34\pm\delta}$	2.27	5.78

Исследованные в работе электролиты показывают увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением при введении всех рассматриваемых допантов. При появлении примесной фазы при увеличении концентрации допанта происходит уменьшение электропроводности, особенно резко проявляющееся в случае допирования щелочноземельными элементами (для примесных фаз в случае кобальта и железа это не так критично, т.к. примесная фаза также электропроводна рис 4.4).

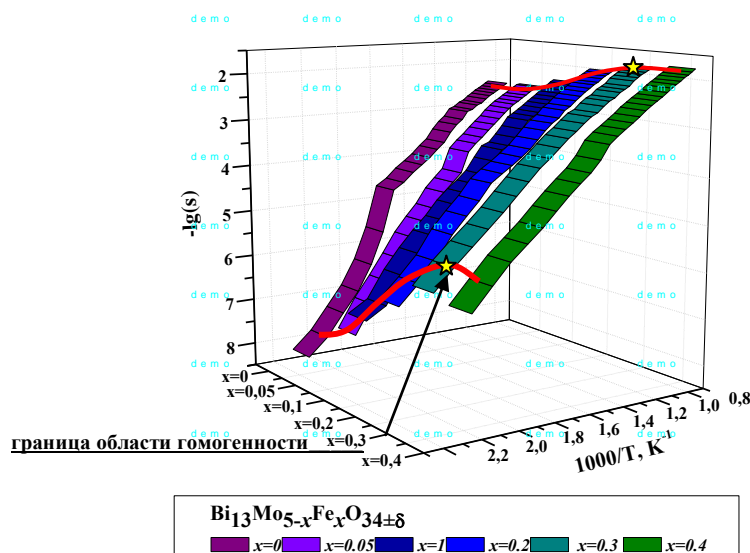


Рисунок 4.4 Трехмерная концентрационно-термическая зависимость электропроводности для молибдатов висмута, допированных железом.

### 3.2.2 Каталитические свойства допированных молибдатов висмута.

Каталитические свойства исследовались на примере трех соединений:  $\text{Bi}_{12,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$ ,  $\text{Bi}_{12,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$ ,  $\text{Bi}_{12,4}\text{Co}_{0,6}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$ .

Степень превращения CO в реакции окисления ( $\alpha$ ) вычисляется по формуле:

$\alpha = (p_{i1}(\text{CO}) - p_{i2}(\text{CO})) / p_{i1}(\text{CO})$ , где  $p_i$  – парциальное давление CO после протекания каталитической реакции, имеет размерность ppm. В таблице 4.2 приведены основные расчеты после проведения катализа. Используя полученные данные, построена общая зависимость степени превращения CO от температуры для всех исследованных соединений  $\alpha = f(t)$  (рисунок 4.5).

Видно, что изменение химического состава системы  $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  сопровождается существенным изменением ее каталитических свойств. Каталитическая активность исследованных составов падает при повышении концентрации допанта. Это приводит к тому, что допированные молибдаты висмута, скорее всего, не подходят для использования в качестве катализаторов для доокисления угарного газа. Однако допирование может

привести к повышению селективности при окислении олефинов, катализаторами окисления которых являются молибдаты висмута., что требует дальнейшей экспериментальной проверки.

Таблица 4.2 – Каталитические характеристики  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x=0.2; 0.4; 0.6$ )

Состав	t, °C	Концентрация CO, ppm	Степень превращения
$\text{Bi}_{12,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$	25	1980	0
	155	1900	0,041
	270	1530	0,227
	355	1415	0,285
	475	1172	0,408
	562	842	0,575
	620	826	0,583
	705	702	0,645
$\text{Bi}_{12,6}\text{Co}_{0,4}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$	25	1998	0
	230	1944	0,027
	315	1936	0,031
	420	1719	0,139
	525	1490	0,254
	620	1326	0,336
	720	1090	0,454
	750	662	0,669
$\text{Bi}_{12,4}\text{Co}_{0,6}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$	25	2054	0
	230	2002	0,025
	345	1860	0,094
	460	1624	0,209
	560	1464	0,287
	620	1244	0,394
	730	1089	0,469
	780	540	0,737
	800	262	0,872

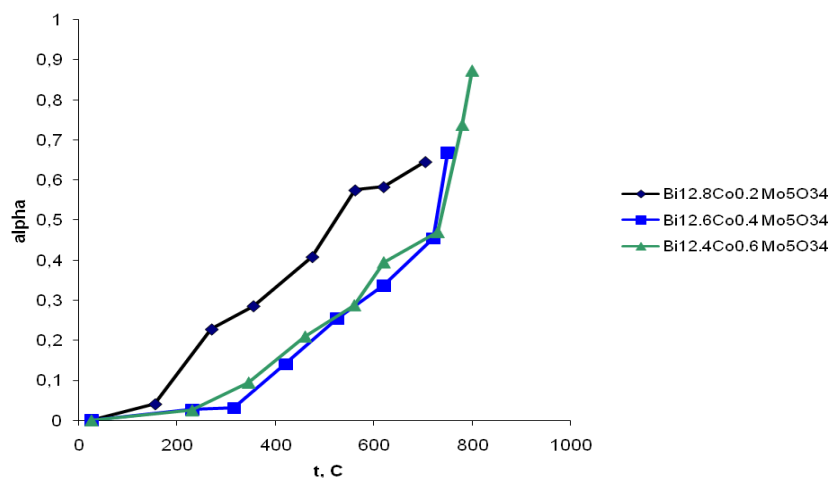


Рисунок 4.6– Температурная зависимость степени превращения  $\alpha = f(t)$  монооксида углерода в диоксид при каталитическом воздействии молибдатов висмута

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе, были проведены исследования, посвященные возможностям синтеза ряда замещенных молибдатов висмута, обладающих уникальной колончатой структурой, а также была осуществлена их всесторонняя аттестация по составу, структуре, размерным характеристикам. Исследованы процессы спекания керамики, получены керамические образцы для всех исследуемых систем. Исследована морфология поверхности керамических образцов, установлен качественный и количественный состав поверхности и объема фаз, параметры термической и химической стабильности полученных соединений.

С использованием керамической технологии и метода синтеза через жидкие прекурсоры синтезированы твердые растворы общего состава  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}'_y\text{O}_{34\pm\delta}$  Me, Me' = металлы ПА группы и триады железа, значение  $x = 0..1.0$ ,  $\Delta x = 0.1$ . По результатам аттестации и анализа твердофазный синтез был выбран в качестве наиболее оптимального для получения заявленных сложных оксидов.

С помощью РФА установлены области гомогенности твердых растворов, рассчитаны параметры элементарных ячеек. Полученные образцы обладают моноклинной (высокотемпературной) или триклинной (низкотемпературной) структурой матричного соединения  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ . Для молибдатов висмута установлено, что синтез сложных оксидов следующих составов:  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}'_y\text{O}_{34\pm\delta}$  Me, Me' = металлы триады железа, значение  $x = 0..1.0$ ,  $\Delta x = 0.1$  возможен при допировании в подрешетку висмута и молибдена кобальтом (до  $x = 0.2$ ), в подрешетку молибдена – железом (до  $x < 0.4$ ), образования твердых растворов замещения в случае никеля не наблюдается.

Также установлено, что для молибдатов висмута  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}'_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $x = 0..1.0$ ,  $\Delta x = 0.1$  возможно замещение подрешетки висмута и молибдена металлами ПА подгруппы: до  $x = 0.7$  (Mg),  $x = 0.6$  (Ca),  $x = 0.5$  (Sr, Ba). При этом в ряде твердых растворов наблюдается повышение симметрии до моноклинной при повышении концентрации допанта.

Для всех составов определен средний размер частиц, который находится в пределах 0.5-50 мкм. Для образцов допированных кобальтом проведено уточнение параметров ячейки, выполнены высокотемпературные рентгенографические исследования образцов допированных железом, кобальтом и металлами ПА группы. Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута.

С помощью РЭМ для образцов всех допантов исследована морфология поверхности и определен локальный химический состав спеченных образцов. Анализ

полученных микроизображений показал, что образцы являются однофазными и соответствуют химическим формулам

Методом дилатометрии исследована термическая устойчивость керамики. По данным дилатометрии рассчитаны средние коэффициенты линейного расширения образцов. Показано, что КТР составляет  $13-15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Термогравиметрические исследования и дифференциальная сканирующая калориметрия не выявили наличие фазовых переходов, что благоприятно сказывается на качествах изучаемой керамики, однако высокотемпературный рентген показал некоторые изменения в структуре, которые являются предметом дальнейших исследований.

Электропроводящие и каталитические свойства конечного продукта были аттестованы импедансной спектроскопией и в проточном реакторе на примере окисления монооксида углерода соответственно. По результатам импедансной спектроскопии были построены температурные зависимости электропроводности, выявлены наиболее проводящие составы:  $\text{Bi}_{12.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{12.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{12.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{12.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{12.95}\text{Co}_{0.05}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{34\pm\delta}$ . Изучение каталитических свойств выявило закономерности в изменении каталитических свойств от состава на примере молибдатов висмута, допированных кобальтом.

Практическое внедрение полученных результатов НИР в образовательный процесс к настоящему времени реализуется в виде лабораторных методик выполнения синтеза, исследований и расчетов.

В целом необходимо отметить, что задачи, поставленные перед настоящей работой на данном этапе, выполнены в полном объеме. Комплексный подход к решению поставленных проблем позволил получить ряд совершенно новых экспериментальных результатов. Полученные научные результаты существенным образом увеличили объем знаний о способах синтеза, структурных и размерных характеристиках материалов на основе оксида висмута и керамики на их основе.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Batist Ph.A., Der Kinderen A. H. W. M, Leeuwenburgh Y. et al. The catalytic oxidation of 1-butene over bismuth molybdate catalysts: IV. Dependence of activity on the structures of the catalysts // J. Catalysis. – 1968. – V. 12. № 1. – P. 45-60.
2. Valldor M., Esmailzadeh S., Pay-Gomez C., Grins J. A new high-temperature cubic fluorite-type Phase  $\text{Mo}_{0.16}\text{Bi}_{0.84}\text{O}_{1.74}$  with a rare three-dimensional incommensurate modulation // J. Solid State Chem. –2000. – V. 152. № 2. – P. 573-576.
3. Xie J., Lu X., Chen Min, Zhao G., Song Y. Lu S. The synthesis, characterization and photocatalytic activity of V(V), Pb(II), Ag(I) and Co(II)-doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  // Dyes and Pigments. –2008. – V. 77. № 1. – P. 43-47.
4. Luo X.G., Jing Y.C., Chen H., Chen X.H. Intergrowth and thermoelectric properties in the Bi–Ca–Co–O system // J. Crystal Growth. – 2007. – V.308. № 2. – P. 309-313.
5. Tai C.W., Baba-kishi K.Z., Chan H.L.W. et al. Improvement of the thermoelectric properties of  $[\text{Bi}_{1.68}\text{Ca}_2\text{O}_{4-\delta}][\text{CoO}_2]_{1.69}$  cobaltite by chimie douce methods // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183. № 6. – P. 1252-1257.
6. Xie J., Lu X., Chen Min, Zhao G., Song Y. Lu S. The synthesis, characterization and photocatalytic activity of V(V), Pb(II), Ag(I) and Co(II)-doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  // Dyes and Pigments. –2008. –V. 77. № 1. – P. 43-47.
7. Luo X.G., Jing Y.C., Chen H., Chen X.H. Intergrowth and thermoelectric properties in the Bi–Ca–Co–O system // J. Crystal Growth. – 2007. – V.308. № 2. – P. 309-313.
8. Tai C.W., Baba-kishi K.Z., Chan H.L.W. et al. Improvement of the thermoelectric properties of  $[\text{Bi}_{1.68}\text{Ca}_2\text{O}_{4-\delta}][\text{CoO}_2]_{1.69}$  cobaltite by chimie douce methods // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183. № 6. – P. 1252-1257.
9. Boivin J.-C. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors // International J. Inorg. Mat. –2001. –V. 3 – P. 1261–1266.
10. Abraham F., Boivin J.C., Mairesse G., G. Nowogrocki G. The bimevox series: A new family of high performances oxide ion conductors // Solid State Ionics. –1990. – V. 40-41. № 2. – P. 934-937.
11. Fonseca F. C., Steil M. C., Vannier R. N. et al. Grain-sized influence on the phase transition of  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ : an X-ray diffraction and impedance spectroscopy study // Solid State Ionics. – 2001. – V.140. № 1-2. – P. 161-171.
12. Vannier R.N., Danzé S., Nowogrocki G. et al. A new class of mono-dimensional bismuth-based oxide anion conductors with a structure based on  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_{\infty}$  columns // Solid State Ionics. –2000. –V.136-137. – P. 51-59.

13. Begue P., Rojo J. M., Enjalbert R., Galy J. and Castro A. Ionic conductivity of the new oxide family  $\text{Bi}[\text{Bi}_{12-x}\text{Te}_x\text{O}_{14}]\text{Mo}_{4-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_{20}$  // *Solid State Ionics*. – 1998. – V.112. № 3-4. –P. 275-280.
14. Galy J., Enjalbert R., Rozier P., Millet P. Lone pair stereoactivity versus anionic conductivity. Columnar structures in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$  system // *Solid State Sci*. – 2003. –V.5. № 1. –P. 165–174.
15. Levin E.M., Roth R.S., Res J. Termical Stability of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  // *NBS*. – 1964. – V.68A. №2. – P. 197.
16. Koizumi H., Niizeki K., Ikeda T // *Japan. J. Appl.Phys.* – 1964. – V3. – P. 495.
17. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В., Блинова А.Л., Морозова М.В., Жуковский В.М., Журавлев В.Д. Способы получения, структурные и электротранспортные характеристики ультрадисперсных порошков BIFEVOX. // *Журнал неорганической химии*. 2009. Т. 54. №8 С.1257-1269
18. Морозова М.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Влияние метода синтеза на характеристики ультрадисперсных порошков BIMEVOX (Me=Fe, Ge, Zr). // *Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Сборник статей / Под. ред. Г.Е. Дунаевского, В.В. Козиака, В.И. Сырямкина, М.А. Гавриленко*. – Томск. 2008. – Т. 2. С. 49-52.
19. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallographica*. - 1976. – V. A32. – P. 751-767.
20. Sammes N. M., Tompsett G. A., Näfe H., Aldinger F. Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity // *J. European Ceramic Society*. – 1999. – V. 19, № 12. – P. 1801-1826.
21. Tilley R. J. D. An electron microscope study of the rhombohedral phase occurring in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{BaO}$  system // *J. Solid State Chemistry*. – 1982. – V. 41, № 3. – P. 233-243
22. PDF base card№ 00-083-1668
23. PDF base card№ 00-042-0223
24. PDF base card№ 00-036-0914
25. Bastide B., Enjalbert R., Salles P., Galy J. Ionic conductivity of the oxide family  $\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}][(\text{Mo},\text{M})\text{O}_4]_5$  with M=Li, Mg, Al, Si, Ge and V // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 158. № 3-4. – P. 351– 358.
26. JCPDS - Internation Centre for Diffraction Data. 2000. PCPDFWiN v. 2.1.
27. *Diffra<sup>Plus</sup>*: Eva Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008



28. Laugier J., Bochu B. // LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux Genie Phys. 2003.
29. Diffrac Plus: Topas Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006
30. Young R. A. The Rietveld Method // Ed. Oxford University Press. – 1993. – bibitem H85.
31. Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J.Appl. Crystallogr. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.
32. Hill R. J., Howard C. J., A Computer Programm for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // Australian Atomic Energy Commision (ANSTO) report. № M112. Lucas Heights Research Laboratories. – 1997. – P. 25
33. Irvine J.T.S., Sinclair D.C, West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // Advanced Materials. – 1990. – V. 2. № 3. – P. 132–138.